



TITLE:

水素の金属への溶解に対する統計力学に就て

AUTHOR(S):

小野, 宗三郎

CITATION:

小野, 宗三郎. 水素の金属への溶解に対する統計力学に就て. 物理化学の進歩 1939, 13(5): 167-181

ISSUE DATE:

1939-10-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46198>

RIGHT:

水素の金属への溶解に対する統計力学に就て

小 野 宗 三 郎

〔I〕 序言—種々の金属への水素溶解曲線

〔I〕 第一群金属 (Cu, Co, Fe 及 Ni 等) と水素系の統計

〔II〕 第二群金属 (Ti, Zr, Th, 及 V 等) と水素系の統計

〔IV〕 Pd-水素系

(a) 溶解平衡の特性—水素の溶解状態

(b) 統計力学

(c) 吸収熱の計算

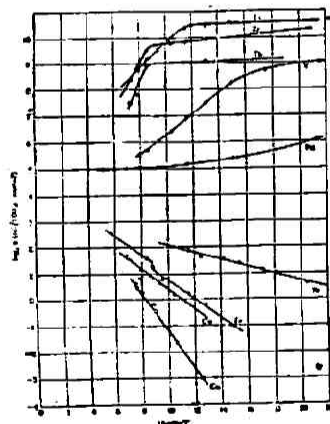
(d) 吸収量、圧力等温線—履歴性の説明

(e) 水素と重水素との溶解度の比較

最近 Fowler の統計力学が非常に展開されて来て、固体への気体の吸着に關しては、先に外山氏¹⁾に依つて詳細に紹介されたが、Fowler 一派の文献 2) 及 3) の譯出を骨子として、金属水素系の溶解平衡の理論を御紹介しようと思ふ。

〔I〕 序言—種々の金属への水素溶解曲線

種々の金属への水素溶解量を壓力 1 氣壓に於て比較すると、第一圖の如くに成る。縦軸には、100 瓦の金属に吸収される水素の量を cc で表はした値 S の對数を取り、横軸には、絶對溫度 T の逆數の 10^4 倍を取る。圖に於て下方に位する金属群、即ち Cu, Co, Fe 及 Ni は



Cu ; Röntgen & Müller (1934)
Co ; Sieverts & Hagen (1934)
Fe ; Sieverts (1911)
Ni ; Smittenburg (1934)
Pd ; Sieverts & Zapf (1935)
V ; Kirschfeld & Sieverts (1930)
Th ; } Sieverts & Roell (1926)
Zr ; }
Ti ; Kirschfeld & Sieverts (1929)

第一圖 種々の金属の水素溶解曲線

Borelius⁴⁾の式、 $S=c \cdot e^{-E_s/2kT}$ に従ふもので、水素の吸収少く、化合物を造らず、格子に變化を起さない一群である。之を以後第一群金属と名付ける。式中 E_s は溶解熱、 c は常數、 k はボルツマン常數である。之に對して圖中上方に位する金属群、即ち Ti, Zr, Th 及 V は水素の吸収著しく大で、上式を満足せず、且つ水素化合物を造り⁵⁾、從つて格子構造の變化を來す一群であつて、此等を第二群金属と名付ける。Pd は是等二群の間にあつて、水素を多量に溶解する點では、第二群に似てゐるが、多少の格子常數の増大はあつても水素化合物を造らない點で、第一群に似てゐる。結局中間的存在として一つだけ別に考へる。此等三つの型の平衡の各々に對して如何程迄統計的取扱が出来るかといふことを主として述べようと思ふ。

〔II〕 第一群金属—水素系の統計

此群に屬する金属への水素溶解量は、一般に溫度の廣い範圍に於て、氣相中の水素の壓力の平方根に比例する。^{*}而して溶解量が相當あつても其爲に格子構造に變化を與へないものと考へられる。從つて溶解せる水素は原子狀となつ

* 低壓に於ては違ふがある。例へば Ni (Smittenburg, *Rec. trav. chim.*, 54, 1065 (1934)).

てゐると考へられるが、夫が更に陽子と電子とに解離してゐることも考へ得られる。然し最初は前者を取り、單に原子が金属内に存在し、特別な金属原子との間に相互作用がない。即ち金属は單に水素原子が定まつた電位界を運動し得べき領域を提供するものといふ風に簡単に假定して置く。

平衡に於て、水素は固相及氣相に配分される。氣相に於ては、水素分子及少量の原子が零電位界に存在する。又水素原子は金属内部に於ては、 $\chi_0 + W$ (χ_0 は恒數) の電位界に存在する。 $\chi_0 + W$ が最小値を取る範圍は、前述の假定に依つて非常に廣大であると考へ得られる。之を $W=0$ と選べば、他の範圍は $W>0$ 、斯くして χ_0 は、水素原子が金属内に於て静止或は最低量子状態にある時、氣相中に於て之と等しい状態にある時に比して過剰に有すべきエネルギーである。

先づ體積 V なる氣相を考へる。水素分子數は N_g 、原子數は M_g とし、夫々の分配函數を $VF_2(T)$ 及 $VF_1(T)$ とす。解離平衡が成立するから

$$\frac{M_g^2}{VN_g} = \frac{\{F_1(T)\}^2}{F_2(T)} \dots\dots\dots (1)$$

$VF_1(T)$ は、粒子の質量 m_1 、統計重量 w_1 とすれば、Fowler⁶⁾ に依れば次の如く表はされる。

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V w_1}{h^3} \dots\dots\dots (2)$$

水素分子の解離エネルギーを χ_0 とすれば、 $VF_2(T)$ は次の如く表はされる。

$$\frac{\{2\pi(2m)kT\}^{3/2} V w_2}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 A kT}{2h^2} e^{-\chi_0/kT} \dots\dots\dots (3)$$

茲に w_2 は水素分子の正規電子状態の統計重量、 A は慣性能率である。振動状態に対する分配函數は無視してある。 $8\pi^2 A kT/2h^2$ は廻轉状態に対する分配函數である。核のスピンの統計重量を無視して、 $w_2=1$ 、 $w_1=2$ とする。此2なる値は電子のスピンの來たものである。

今度は體積 V なる金属中の水素原子の數を M_s とし、其分配函數を $VF_s(T)$ とすれば、之の標準形は次の如く表はされる。

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V w_1'}{h^3} \cdot e^{-\chi_0/kT} \int_V e^{-w/kT} dV \dots\dots\dots (4)$$

核のスピンの因子を無視すれば、 w_1' は電子スピンの重量因子である。(4) 式は次の如き上限値を持つ。

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V w_1'}{h^3} e^{-\chi_0/kT} \dots\dots\dots (5)$$

温度高き程、又 W の小なる範圍が廣い程、此極限值に近づく。

さて水素の兩相の平衡を考へる。(Fowler⁶⁾ p. 66)

$$M_s = \lambda VF_s(T), M_g = \lambda VF_1(T) \dots\dots\dots (6)$$

従つて、

$$M_s = M_g F_s(T)/F_1(T) \dots\dots\dots (7)$$

瓦斯の性質は、 M_g より寧ろ N_g に依り決定されるものであるから、(1) 式に依り M_g を N_g に置き換へると、

$$\frac{M_s}{V} = \left\{ \frac{N_g}{V} \right\}^{1/2} \cdot \frac{F_s(T)}{\{F_2(T)\}^{1/2}} \dots\dots\dots (8)$$

ν_s を溶解せる水素原子の濃度とし、 P を水素の壓力とすれば、

$$\nu_s \leq \left(\frac{P}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} w_1'}{h^3} e^{-\chi_s/kT}}{\left[\frac{\{2\pi(2m)kT\}^{\frac{3}{2}} 8\pi^2 A kT}{h^3 2h^2}\right]^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}\chi_d/kT}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

w_1' は水素原子が、假定に依つて、見掛け自由に金属中を動き廻るものとすれば、2 となるべき所、後述する計算に於て補正の要を避ける爲には、 $w_1'=1$ としなければならぬ、整頓して

$$\nu_s \leq \frac{P^{\frac{1}{2}}}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{m^{\frac{3}{2}}}{2\pi^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} A^{\frac{1}{2}}} e^{-(\chi_s + \frac{1}{2}\chi_d)/kT} \quad \dots\dots\dots (10)$$

若し水素の溶解度を金属100瓦當りの cc 数 S で表はすとすれば、

$$S = \frac{\nu_s}{2 \times 2.705 \times 10^{19}} \times \frac{100}{\rho_m} = \frac{\nu_s}{5.41 \times 10^{17} \rho_m} \quad \dots\dots\dots (11)$$

である。茲に ρ_m は金属の密度である。 $m=1.662 \times 10^{-24}$, $A=4.63 \times 10^{-11}$ を用ひると、(16) 及 (11) 式より

$$S \leq [10^{17.21153}] \frac{P^{\frac{1}{2}}}{\rho_m T^{\frac{1}{2}}} e^{-(\chi_s + \frac{1}{2}\chi_d)/kT} \quad \dots\dots\dots (12)$$

壓力 1 氣壓、溫度 1000°K に於て、鐵屬 $\rho_m \approx 8$ とすれば、

$$\log S \leq 5.89 - \frac{\chi_s + \frac{1}{2}\chi_d}{kT} \quad \dots\dots\dots (13)$$

と成る。此式は全く Bolerius の式に他ならぬので、特に Cu に於て實驗値と極めてよく一致する。

以上は溶解せる水素は原子状であるとして導かれたものであるが、水素が更に解離して、陽子と電子として存在するとすれば以下の如く成る。陽子は $\chi_s' + W$ なる電位界に運動し、金属の電子及び附加された水素よりの電子は、Fermi-Dirac の統計に従ひ、共に金属電子帯に分布される。今平衡を考へるには、Planck の特性函数 Ψ ($=-F/T$; F は自由エネルギー) に對する種々の寄與 (contribution) を組合せればよい。

體積 V の金属を考へる。金属内の自由電子數を N_0 、溶解せる水素原子數を M_s とすれば、電子の特性函数への寄與は、(Fowler⁹⁾ §6.3)

$$k \left[Z - \mu \log \mu \frac{\partial Z}{\partial \mu} \right]$$

茲に $Z = \sum_r w_r \log (1 + \mu e^{-E_r/kT})$

で、統計重量 w_r 及エネルギー E_r の電子状態の總てに就て加へ合せたものである。 μ は

$$N_0 + M_s = \mu \frac{\partial Z}{\partial \mu} \quad \dots\dots\dots (14)$$

に依つて決定される。夫故電子の寄與は、

$$\Psi_{el} = k [Z - (N_0 + M_s) \log \mu]$$

で表はされる。(14) 式の成立する範圍に於ては、 $\frac{\partial \Psi_{el}}{\partial \mu} = 0$ である。

陽子の寄與は、

$$kM_s \left\{ \log \frac{VF_s'(T)}{M_s} + 1 \right\}$$

更に格子の振動の寄與、 Ψ_{int} があるが、之は假定に依つて、水素に依つて影響を受けぬ。斯くして、固相への全寄與は次の如く表はされる。

$$\Psi_s = \Psi_{int} + k[Z - (N_s + M_s) \log \mu] + kM_s \left\{ \log \frac{VF_s'(T)}{M_s} + 1 \right\} \dots\dots (15)$$

同様にして水素原子の氣相への寄與は、次式で表はされる。

$$\Psi_g = kM_g \left\{ \log \frac{VF_g(T)}{M_g} + 1 \right\} \dots\dots\dots (16)$$

平衡に於ては、

$$\frac{\partial \Psi_s}{\partial M_s} = \frac{\partial \Psi_g}{\partial M_g} \dots\dots\dots (17)$$

$$\therefore \frac{M_s}{V} = \frac{M_g}{V} \cdot \frac{F_s'/\mu}{F_g} \dots\dots\dots (18)$$

F_s' は陽子の分配函数であつて、(7) 式に於ける水素原子の分配函数 F_s の代りになつてゐる。 μ は $e^{q^*/kT}$ の形の媒介變數であつて、 q^* は電子密度に依つて變化するもので、低温に於ける Fermi の統計に於ける充たされた最高準位の電子エネルギーである。従つて嚴密に言へば、 M_s に依つて變化するものであるが、 $M_s/N_s \leq 1$ なる限り問題にならぬ。従つて (18) 式は、次式の如くになる。

$$\frac{M_s}{V} = \left(\frac{N_g}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{F_s'(T)/\mu}{\{F_g(T)\}^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (19)$$

(19) 式と (8) とを比較すると、唯一の本質的差異は χ_s が q^* を含んでゐる事、即ち溶解量 S が増すと共に僅に χ_s は増加することである。もう一つの違ひは、 w_1' は核のスピ因子を無視すれば、1 でなければならぬことである。前に (9) 式に於て、 $w_1' = 2$ とすべき所、此 (19) 式に於ける $w_1' = 1$ でなければならぬのと形に就て一致させる爲に、(9) 式に於ても $w_1' = 1$ としたのである。 χ_s は $\chi_s' + q^*$ と置き換へねばならぬ。 χ_s' は吸収された陽子の最低エネルギー、 q^* は吸収された電子の最低エネルギーであつて、共に氣相の水素原子の最低エネルギーを零としたものである。

さて實驗値を見ると、 $\log S$ を $\frac{1}{T}$ に對して圖示した第一圖に於て見る様に、よい直線となつて、其傾斜から、 $\chi_s + \frac{1}{2} \chi_a$ が求められる。得られた値は、Cu=14100, Co=7300, Fe=7000, Ni=5600 何れも cal/mol H_2 で表はしてある。 χ_a は約 102Kcal/mol であるから、 χ_s は常に負である。即ち吸熱變化である。Cu に對しては、觀測値がよく理論値と一致することは、 $T=10^3$ に於て、金属内部に於ける陽子に對する W/kT が 1 に比して小なる部分が、殆んど金属内部全部に涉つてゐることを示すものである。此場合 χ_s は、-37000 cal/mol である。Ni に對しては、-45400 cal/mol で、全體積の $\frac{1}{4}$ 乃至 $\frac{1}{8}$ の範圍に於て $W/kT \leq 1$ が成立する。此等の溶解曲線がよい直線をなす事實は、金属内部に於て $W \approx kT$ なる領域が、 $T=10^3$ に於て、僅しかないことを示すものである。曲線の配列から、 χ_s の數値の小なるものは、金属の殆んど全部に涉つて、上記の $W/kT \leq 1$ なる關係が成立するに對して、 χ_s の大きいものは、それだけ局限された領域に於て成立するのである。

[III] 第二群金属—水素系の統計

次に水素化物を造る金属の系を處理するに當つて、次の如き大膽な假定をする。1) 金属格子より水素化物の夫への變化を無視する。2) 飽和は必ずしも、一水素化物 MeH に相當したものではない (V 以外は高次の水素化物に相當する) といふ事實を無視する。3) 總ての水素濃度に於て、固體は M_s 個の水素化物と $(N_0 - M_s)$ 個の金属原子よりなる完全な固溶體として取扱ひ得るものとする。4) 水素化物の含量は格子の振動に何等の變化を起せしめない。5) 格子中の水素原子に依る餘分の自由度は各自の金属原子に比較される各陽子の活性狀態に依つてよく説明し得るものとする。斯の如き假定を満足する狀態は、Fowler の完全な泥晶系に對して與へられた標準式を用ひて (Fowler⁹⁾ § 5.61 及 § 6.3), Ψ_s は次式で表はされる。

$$\Psi_s = \Psi_{int} - kTM_s \log v_s(T) - kT \log \frac{N_0!}{M_s!(N_0 - M_s)!} \dots\dots\dots (21)$$

水素原子の氣相への寄與は、前と變りなく、(16)式で表はされる。従つて平衡に於ては、

$$\frac{M_s}{N_0 - M_s} = \frac{M_g v_s(T)}{V F_1(T)} = \left(\frac{M_g}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{v_s(T)}{\{F_2(T)\}^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{P}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{v_s(T)}{\{F_2(T)\}^{\frac{1}{2}}}$$

が成立する。 $v_s(T)$ は振動數 ν なる三次元の isotropic oscillator に對する Planck の函數である。

$$v_s(T) = w_1' (1 - e^{-h\nu/kT})^{-3} e^{-x_s/kT}$$

先に核の重量因子を無視した場合、 $w_1' = 1$ であることが知られてゐるから、斯くして

$$\frac{S}{S_0 - S} = \frac{M_s}{N_0 - M_s} = \left(\frac{P}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(1 - e^{-h\nu/kT})^{-3}}{[\{ 2\pi(2m)kT \}^{\frac{3}{2}} 8\pi^2 A k T]^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{(x_s + \frac{1}{2}x_d)}{kT}} \dots\dots\dots (22)$$

S_0 は飽和吸収量で、 S と同様100瓦の金属當りの cc 數 (標準狀態) で表はす。

ν の値は演繹的には分らぬが、問題となつてゐる温度の範圍では、 $1 - e^{-h\nu/kT} \doteq 1$ として置いて一應議論し行くことにする。(22)式に適當な數値を入れてやると

$$\frac{S}{S_0 - S} = [10^{-1.32}] \frac{P^{\frac{1}{2}}}{T^{\frac{5}{2}}} e^{-(x_s + \frac{1}{2}x_d)/kT} \dots\dots\dots (23)$$

壓力 1 氣壓、溫度 700°K 附近に於ては、

$$\frac{S}{S_0 - S} \doteq [10^{-3.5}] e^{-(x_s + \frac{1}{2}x_d)/kT} \dots\dots\dots (24)$$

無視した Planck の因子が若し 1 より大となれば、(24)式の數値を増加せしめる。

今(22)式と(9)式との關係を明かにすると、(22)式は金属内部に定められた席があつて、其處へ陽子が同着されるものとして導かれたものであるが、(9)式では陽子が自由に動き廻るとしてある。此兩者の關係は次の如くなる。

$S \gg S_0$ なる時、之は $x_s + \frac{1}{2}x_d > 0$ なる時適當な溫度範圍に於てそうなるのであるが、又固定された陽子に對する振動の分配函數を Planck の形で表はさずに、 $v(T)$ の形として置くと、(22)式は次の様に成る。

$$S = S_0 \left(\frac{P}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{v(T)}{\left[\frac{\{ 2\pi(2m)kT \}^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 A k T}{2h^2} \right]^{\frac{1}{2}}} e^{-(x_s + \frac{1}{2}x_d)/kT}$$

金属原子一個當りの陽子の入るべき穴の數を x とすれば、

$$S_0 = \frac{100x}{m_{Me}} \cdot \frac{1}{5.41 \times 10^{19}}$$

m_{Me} は金属原子の質量である。 v_a を原子容とすれば、

$$S_0 = \frac{1}{v_a/x} \cdot \frac{1}{5.41 \times 10^{17} \rho_m},$$

$$\therefore S = \frac{1}{5.41 \times 10^{17} \rho_m} \frac{v(T)}{v_a/x} \left(\frac{P}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^{-(\chi_a + \frac{1}{2}\chi_d)/kT}}{\left[\frac{(2\pi(2m)kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 AkT}{2h^2} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (24')$$

(24') 式を (9) 式及 (11) 式と比較すると、

$$v(T) = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} (v_a/x)$$

である時、兩者は一致する。此の $v(T)$ の値は電位障壁に囲まれた v_a/x の體積中を自由に陽子が動き廻るとして導かれたものである。此圍ひの大いさは 10^{-8}cm 以下ではあり得ない。故に量子状態の間隔は kT に比して小であり得る。陽子に入るべき穴一個當りの體積、 v_a/x を金属の全體積に涉つて加へ合せばよい。其故溶解量が小なる場合には、陽子が金属中を全部に涉つて自由に動き得ると假定しても、又金属中の所定の位置に固着されてゐるとしても、同じ事に成る。溶解量がたとへば、此二方法による結果には差違が生じる。

實測値と比較して見ると、此等の金属に於ては $-(\chi_a + \frac{1}{2}\chi_d) = \phi > 0$ 、從つて (24) 式は $T \rightarrow 0$ なる時飽和値 S_0 に近づく。之は金属原子 1 個當りに水素 1 個に於て飽和するとした最初の假定からそうなるのである。實際は夫々 TiH_2 , VH , ZrH_2 , ThH_3 に略相當する組成で飽和するが、此點は今觸れぬことにする。

兎に角、理論式は $S/(S_0 - S) = 1$ の時、換言すれば $\phi/kT = 7.6$ なる時、曲線に鋭い曲りが起ることを要求する。第一圖を見ると曲線は何れも屈曲を示してゐるのであつて、屈曲點の溫度が分れば、(26) 式から ϕ が算出出来る譯である。又 $S \ll S_0$ なる時は、

$$\log S = \text{const} + \phi/kT \quad \dots\dots\dots (27)$$

が得られる。之は曲線の屈曲點より高温側を表はすもので、 ϕ/k が直線の傾きである。此二つの方法から ϕ の値を出すと第一表の通りである。屈曲點より得られる ϕ の値は Planck の因子の補正に依つて、若干減少することはあつても、増加することはない。更に又溶解曲線を高温へ外挿して縦軸との交點 S を求めると、

$$\log S = \log S_0 - 7.6$$

で表はされる、即ち交點と飽和點との間隔は總ての金属に就て同一と成るべきである。之も大體に於て満足されてゐる。

斯くの如くして、相當複雑な系の實驗事實を、簡単な假定に依り導かれた理論式で定性的には相當説明出来るのである。

[IV] Pd-水素系

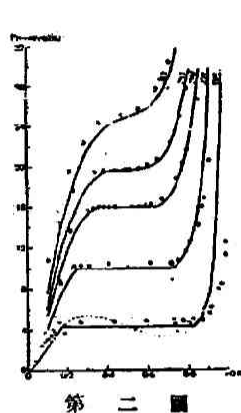
(a) 溶解平衡の特性—水素溶解状態

此系の統計を取扱ふ前に、少しく此系の特長となるやうな實驗事實を述べる。溫度 600~

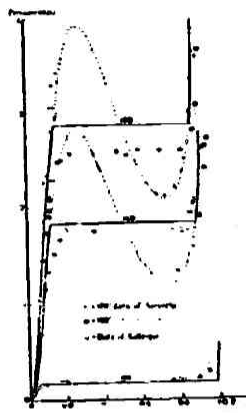
第 一 表

	ϕ 屈 曲	ϕ 傾 斜
Ti	15,000	10,000
Zr	18,200	17,500
Th	18,600	22,500
V	9,100	7,700

1000°C, 又壓力1氣壓以下では, 溶解量は氣壓の平方根に比例するが, 此溫度以下及此壓力以上に於て途背が起る. 溫度 295°C 壓力20氣壓が臨界點であつて, 此點以下の溫度及壓力に於て, 固相には二相共存する. Pd に溶解せる水素原子の Pd の夫に對する比を r とすれば, 後述する様に, $r=0.59$ で水素は飽和すると考へられるから, $r/0.59 \equiv \theta$ とし, 此 θ なる濃度に對して氣壓を圖示すれば, 第二圖及第三圖の如くなる. $\theta \leq \theta_0$ 及 $\theta \geq \theta_0$ の範圍に於ては, 唯



第二圖



第三圖

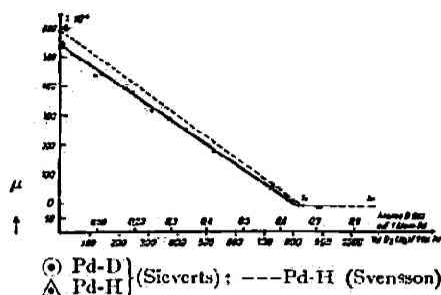
一つの固相がある. 此場合には平衡は速かに成立する. 然し, $\theta_0 < \theta < \theta_0$ の範圍では, 等溫線は平であつて, 特定の壓力に對して濃度は定まらない. α 相及 β 相と名付けられる二相の共存する範圍である. 而して此範圍に於ては氣相中で水素を溶解せしめて行く場合と, 反對に脱離して行く過程とで曲線の道が異なるのである. 所謂履歴性を示すのである. 斯くの如き結果は, Sieverts 及 Brüning⁷⁾, Lambert 及 Gates⁸⁾ 並に Gillespie 及 Perry⁹⁾ に依つて報告されてゐるが, Gillespie 及 Hall¹⁰⁾, Gillespie 及 Galstaun¹¹⁾ に依れば特別な製

法に依る Pd を用ひ特殊な處置をしつゝ實驗すると, 第二及三圖の○印に示す様な履歴性のない可逆的な測定結果が得られたのである. 此履歴性に関しては後に更に詳述することとする.

Pd に水素が溶解する時, 水素は如何なる状態にあるかを考へて見るのに, X 線で觀察した所¹²⁾ に依れば第二表に示す如く, Pd の正規格子常數 8.884 Å が水素溶解に依つて 3.886 Å と成り, 之は α 相の格子を示す. θ_0 (或は又 r_0) と成つて β 相が出現すれば $a=4.020$ Å なる格子が生じる. r_0 に成る迄二種の膨脹した格子が共存し, $r > r_0$ に於て一相と成ることが明かにされた. 又 Coehn 等¹³⁾ は電解に依つて Pd 線に水素を吸収せしめる時, 之に電流を通じると, 水素が負極に移動することを, 線各部の單極電位, 抵抗及寫真作用より觀察して Pd 中に陽子の實在する事を證明したのである. 又堀内及廣田兩氏¹⁴⁾ は氣相中で Pd フキラメント (經 8 μ) に水素を溶解せしめた時, Pd 線中に陽子に依る成極現象の起ることを發見したが, 之は氣相中より水素を附加する場合でも矢張り水素は陽子の形で存在することを確認したものである. 更に又溶解水素が陽子の形であることを支持する實驗は, 透磁率 μ の測定である. Pd は所謂轉移金属であつて, 外側に於て二つの s と d なる互に重なりあつた電子帯を持つてゐて, 夫々 2 個及 10 個の電子を充し得る. Pd には 10 個の自由電子があるから, 之だけでは s 及 d 帯を充しきれない, 而も s と d の帯が互に重り合つてゐる爲に, d 帯には, Pd 原子 1 個當り 0.55~0.60 個の電子を入れる空席があることに成る¹⁵⁾. 今 Pd に水素を溶解しつゝ, 透磁率 μ を測定して行くと, 溶解量に比例して第四圖の如く直線的に μ が

第二表
Pd-H₂ 系の格子常數

原子比 r	格子常數 a (Å)
0.0	3.884 —
0.11	3.886 —
0.23	3.886 4.020
0.36	3.887 4.020
0.56	3.886 4.019
0.66	4.020
0.79	4.024
0.85	4.037
0.90	4.045



第四圖

減少し、遂に $r=0.53 \sim 0.66$ の時 $\mu=0$ と成る¹⁹⁾。此事實は重水素に於ても同様である¹⁹⁾。此實驗は溶解した水素は全部解離して、陽子と電子となり、電子は Pd の d 帯のみを充すものなることを示す。更に $r=0.60$ 附近で溶解の或る種の過程は完結する事を暗示するのである。實際 Pd に Ag で以て合金して、 $\mu=0$ とすれば (Ag 70%) 水素は全く溶解しなくなる。結局電解にせよ、氣相中からにせよ、何れの方法によつても、Pd に附加された水素中に、陽子の實在する事は最早疑ふ餘地がない。

陽子への解離が完全なものかどうか、又陽子が全く裸のまゝであるか、又は Franck (1933) の言ふ様な電子雲團氣に囲まれた状態に於て安定化されてゐるかは問題である。

(b) 統計力学

さて此系の統計理論であるが、先づ固相から考へると、Pd に溶解した水素は、全部陽子の形にあるものと假定する。而して金属内には陽子の行くべき電位の穴があつて、此穴は皆等しく、今考へてゐる體積中に N_s 個あるとする。而して穴にある時、粒子の分配函数は $v(T)$ で、其エネルギーは最低量子状態に於て $-\chi_0$ である。更に臨界現象を説明する爲に、吸收熱は充された穴の数に依つて變化すると假定しなければならぬ。吸收熱が N_s 個の穴に、實際如何に配列されてゐるかに依つて變化することはないとし、唯與へられた M_s 個の取り得る總ての配列に對する吸收熱の平均を考へ、吸收熱 E を次の如く假定する (Williams 及 Bethe の近似)。

$$E = -M_s \chi_0 - \frac{1}{2} M_s^2 \chi / N_s \dots\dots\dots (\chi > 0) \dots\dots\dots (27)$$

此式の微分形は

$$\frac{\partial E}{\partial N_s} = -\chi_0 - M_s / N_s \dots\dots\dots (28)$$

であつて、此假定の意味は、吸收熱の増加率が充された穴の数に比例するといふことである。 χ は比例常數である。斯くして水素溶解金属相の分配函数は、次式で與へられる。

$$Q = \frac{M_s!}{M_s! (N_s - M_s)!} [v(T)]^{M_s} \exp\left(-\frac{M_s \chi_0 + \frac{1}{2} M_s^2 \chi / N_s}{kT}\right) \dots\dots\dots (29)$$

此式には Pd-水素系の二つの特性、即ち 1) Pd は水素で飽和する時が来る。2) 吸收熱は水素量と共に増加するといふことが盛り込まれてゐる。而して此式を實際活用するには、 N_s 、 $v(T)$ 、 χ_0 及 χ を知る必要があるが、之等の値は皆實驗値から決定されるのである。さて前と同様にして、Planck の特性函数を求めると、

* Pd 以外の金属でも H^+ があるかどうかには就ては未だ確定的な證明がない。T. Francini は Ni 及 Fe では H^+ が存在するといふが (Reale Inst. Lombardo Di. Scienze e Lettere 64, 709 (1931)) 然し Cochran¹³⁾ の實驗では證明されなかつた。

$$\begin{aligned}\psi_s &= k \log Q \\ &= k \left[N_s \log N_s - M_s \log M_s - (N_s - M_s) \log (N_s - M_s) \right. \\ &\quad \left. + M_s \log v(T) + \frac{(M_s x_0 + \frac{1}{2} M_s^2 x / N_s)}{kT} \right] \dots\dots\dots (30)\end{aligned}$$

一方気相に於ては、(16)式が成立する。

前と同様にして、此兩相の平衡關係を求めると、

$$\log P^{\frac{1}{2}} = \log \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{(x_0 - \frac{1}{2} x_0 + \theta x)}{kT} + \log \frac{(kTF_s)^{\frac{1}{2}}}{v(T)} \dots\dots\dots (31)$$

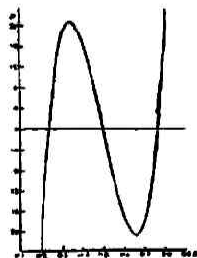
茲に $\theta = M_s / N_s$ である。(31)式は即ち気相の水素の壓力と、之と平衡にある Pd 中の水素原子数との間の關係を表はしたものである。 $T > x/4k$ なる時、 $\log P^{\frac{1}{2}}$ の總ての値に對して唯一つの θ が存在するが、 $T < x/4k$ なる時は、任意の $\log P^{\frac{1}{2}}$ に對して θ は三つ對應する。即ち臨界溫度が存在し、 $T_c = x/4k$ によつて與へられる。實測等溫線から T_c を求めると、此關係に依つて、 x が決定される。(31)式の性質を更に研究する爲に少し變形する。

$$\log P^{\frac{1}{2}} - \log \frac{(kTF_s)^{\frac{1}{2}}}{v(T)} + \frac{(\frac{1}{2} x + x_0 - \frac{1}{2} x_0)}{kT} = \log \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{x}{kT} (\theta - \frac{1}{2}) \dots\dots\dots (31')$$

式中 $\log \frac{(kTF_s)^{\frac{1}{2}}}{v(T)} + \frac{(\frac{1}{2} x + x_0 - \frac{1}{2} x_0)}{kT}$ は溫度のみに依つて變化し、單に $\log P^{\frac{1}{2}}$ の原點を移動せしめるのみであるから、 θ で表はされる函數の根には、何等の影響を及ぼさぬ。従つて次の如くなる。

$$y = \log \frac{\frac{1}{2} + (\theta - \frac{1}{2})}{\frac{1}{2} - (\theta - \frac{1}{2})} - \frac{x}{kT} (\theta - \frac{1}{2}) \dots\dots\dots (32)$$

第五圖は、 $T = 9/10 T_c$ なる時の函數、 $y = x(\theta)$ を圖示したものである。此 y は $(\theta - \frac{1}{2})$ の奇函數である。即ち $\theta = \frac{1}{2}$ で零である。又 $\theta_1 + \theta_2 = 1$ を満足する如き一對の θ_1 及 θ_2 に對して、 y の値は等しい。又曲線の對稱性から y 軸の上の方の曲線に依つて描かれる面積は、下方の夫れと等しい。更に又(31')式に於て



第五圖

$$\begin{aligned}y &= 0; \log \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{x}{kT} (\theta - \frac{1}{2}) \\ \theta &= \frac{1}{2} \text{ は不安定な状態に相當するものであるが、最小値 } \theta_0 \text{ 及最大値 } \theta_2 \text{ は} \\ \theta_0 + \theta_2 &= 1 \dots\dots\dots (33)\end{aligned}$$

を満足するものである。此二つの根は二つの安定な状態に相當するもので、

$$\log P^{\frac{1}{2}} = -\frac{(\frac{1}{2} x + x_0 - \frac{1}{2} x_0)}{kT} + \log \frac{(kTF_s)^{\frac{1}{2}}}{v(T)} \dots\dots\dots (34)$$

に依つて與へられる温度及壓力に於て平衡に於て共存し得るものである。温度の上昇と共に、 θ_a の方は大と成り、 θ_b は反對に小となり、遂に臨界温度に於て、 $\theta_a = \theta_b = \frac{1}{2}$ となり、此温度以上では唯一相のみと成る。(33)式は書き改めると、

$$M_a + M_b = N_s; r_a + r_b = r_s \dots \dots \dots (35)$$

r_s は Pd の原子 1 個當りの穴の數であつて、平衡等温線から決定される。第四表は實測値

第 四 表

t°C	r_a	r_b	r_s	測 定 者
0	0.015	0.588	0.603	Gillespie 及 Hall
20	0.03	0.77	0.80	Krüger 及 Gehm
30	0.028	0.557	0.585	Gillespie 及 Hall
80	0.063	0.505	0.568	"
160	0.113	0.50	0.613	"
180	0.118	0.50	0.618	"
200	0.123	0.50	0.623	Gillespie 及 Galstaun
250	0.150	0.425	0.575	"
270	0.240	0.350	0.590	"
280	0.250	0.330	0.580	"
285	0.253	0.328	0.581	"
290	0.255	0.320	0.575	"
295	0.270	0.270	0.540	"

を示す。此等の内、Krüger 及 Gehm の値は X-線分析の結果であつて大き過ぎる様に見える。他の値は、之だけの温度の範囲に於て、かなりよく一定値となつてゐる。本文に於て $r=0.59$ としたのは此表に於ける r_s の平均値よりそうしたのである。(34)式は即ち蒸氣壓を表はす式である。然るに Gillespie 及 Galstaun の實測値によれば、

$$\log_{10} P_{\text{atm}} = 4.6018 - 1,877.82/T \dots \dots (36)$$

であるから、(34)式との比較により、 $\chi_a + \frac{1}{2}\chi - \frac{1}{2}\chi_a$ 及 $\log \frac{(kTF_2')^{\frac{1}{2}}}{v(T)}$ を計算することが出来る。此値は蒸氣壓方程式が成立する温度範囲に於て、一定としてよい譯である。斯くして次は吸収熱の計算に移る。

(c) 吸収熱の計算

溶解量が温度及壓力の函数として知られる時、熱力学に於ては、簡単に吸収熱が計算出来る。

$$\Delta H = \int_0^{M_s} k \left(\frac{\partial \log P^{\frac{1}{2}}}{\partial 1/T} \right)_{M_s} dM_s \dots \dots \dots (37)$$

此式は Gillespie 及 Galstaun の 313° 及 295°C の等温線を用ひて運算すればよい。其結果は第六圖及第五表に示す。

又之を統計力学に依つて導くと次の様に成る。氣相中で分子として存在する M 個の水素原子の分配函数は、

$$F_2 = [VF_2' e^{\chi_a/kT}]^{\frac{1}{2}M} \dots \dots \dots (38)$$

其温度 T に於ける平均エネルギーは、

$$E_2 = \frac{1}{2}M \left[-\chi_a + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log F_2' \right] \dots \dots \dots (39)$$

Pd に溶解せる水素原子 M_s 個の分配函数は、

$$F_s = \frac{N_s!}{M_s!(N_s - M_s)!} [v(T)]^{M_s} \exp \left(-\frac{M_s \chi_0 + \frac{1}{2} M_s^2 \chi / N_s}{kT} \right) \dots \dots \dots (40)$$

其平均エネルギー、

$$E_s' = -\frac{1}{2} M_s^2 \chi / N_s - M_s \chi_0 + M_s k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log v(T) \quad (41)$$

吸収によるエネルギー増加は、

$$\Delta E = E_s' - E_s = \frac{1}{2} M_s^2 \chi / N_s - M_s \left(\chi_0 - \frac{1}{2} \chi_d \right) - M_s k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{(F_s')^{\frac{1}{2}}}{v(T)} \quad (42)$$

然るに (31) 式より、

$$k \left(\frac{\partial \log P^{\frac{1}{2}}}{\partial 1/T} \right) = - \left(\chi_0 - \frac{1}{2} \chi_d + \theta \chi \right) - k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{(k T F_s')^{\frac{1}{2}}}{v(T)} \quad (43)$$

之を M_s に就て積分すれば、

$$\begin{aligned} \int_0^{M_s} k \left(\frac{\partial \log P^{\frac{1}{2}}}{\partial 1/T} \right)_{M_s} dM_s &= -\frac{1}{2} M_s^2 \chi / N_s - M_s \left(\chi_0 - \frac{1}{2} \chi_d \right) \\ &\quad - M_s k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{(k T F_s')^{\frac{1}{2}}}{v(T)} \quad (44) \end{aligned}$$

(41) 式と比較すれば、

$$\begin{aligned} \int_0^{M_s} k \left(\frac{\partial \log P^{\frac{1}{2}}}{\partial 1/T} \right)_{M_s} dM_s &= \Delta E - \frac{1}{2} M_s k T \\ &= \Delta E + P \Delta V \\ &= \Delta H \quad (45) \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H = -\frac{1}{2} M_s^2 \chi / N_s - M_s \left(\chi_0 - \frac{1}{2} \chi_d \right) - M_s k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{(k T F_s')^{\frac{1}{2}}}{v(T)} \quad (46)$$

(46) は Gillespie の蒸気圧方程式及臨界温度と依り数量的に取扱へる様出来る。即ち (34) と (36) 式から

$$R \left(\frac{\partial \log P^{\frac{1}{2}}}{\partial 1/T} \right)_{\theta=\frac{1}{2}} = - \left(\frac{1}{2} \chi + \chi_0 - \frac{1}{2} \chi_d \right) - R T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{(k T F_s')^{\frac{1}{2}}}{v(T)} = -4297 \text{ cal}$$

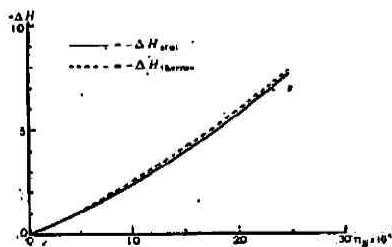
然るに $T_c = 568^\circ \text{K}$ であるから、 $\chi = 4 R T_c = 4514 \text{ cal}$ 、従つて

$$- \left(\chi_0 - \frac{1}{2} \chi_d \right) - R T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{(k T F_s')^{\frac{1}{2}}}{v(T)} = -2040 \text{ cal.}$$

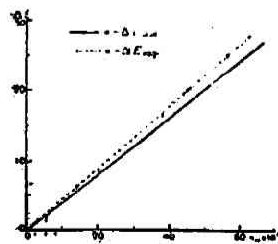
$$\therefore -\Delta H = 2040 n_H + 2257 n_H^2 / n_s \text{ cal}$$

茲に n_H 及 n_s は夫々水素原子及 Pd 中の穴のモル数である。今 1 互の Pd に就て考へると、 n_s は固定するから

$$-\Delta H = 2040 n_H + 408,000 n_H^2 \text{ cal.}$$



第 六 圖



第 七 圖

計算値は第六圖及第五表に示す。吸収熱の計算が熱力學的にしたのと、統計力學的に導いたのでよく一致することは、吸収熱と臨界温度及蒸氣壓曲線との間に密接な関係がある事を示すものである。

第 五 表

n_H	$-\Delta H$ 統計	$-\Delta H$ 熱力
0.0005	1.12	1.17
0.0010	2.45	2.56
0.0015	3.98	4.13
0.0020	5.71	5.93
0.0025	7.65	7.94

第 六 表

n_H	$-\Delta E$ 計算
0.000097	0.175
0.0010	3.80
0.0020	7.83
0.0030	11.85
0.0050	19.90

又 Gillespie 及 Ambrose¹⁸⁾ は、0°C に於ける平衡吸収熱を測定した。其結果は即ち $-\Delta E$ は第七圖に×印で示したものである。此場合は $-\Delta H$ でなくて $-\Delta E$ である。(45)式より

$$\Delta E = \frac{1}{2} M_s kT + \int_0^{M_s} k \left(\frac{\partial \log P^d}{\partial 1/T} \right)_{M_s} dM_s \dots\dots\dots (47)$$

數值的に取扱ふ爲には、Gillespie の蒸氣壓方程式が 0°C に於ても適用し得るものと假定し、従つて、 $\left(x_0 - \frac{1}{2}x_0 + \frac{1}{2}x\right) + RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{(kTF_s)^{\frac{1}{2}}}{v(T)}$ が高温に於ける値と等しくて 4297cal であるとする、

$$-\Delta E_a = 1767n_H + 408,000n_H^2 \text{ cal } (0 \leq n_H \leq 0.000097)$$

$n_H = 0.000097$ は 0°C に於ける θ_a に相當する。

$$\theta_a \leq \theta \leq \theta_\beta,$$

$$-\Delta E_a^s = \left(-\frac{1}{2}RT + 4297\right) (n_H - 0.000097)$$

$$= 4024 (n_H - 0.000097)$$

計算値は第七圖及第六表に示す。上の計算に於て、理論は 295°C なる臨界温度に於て、即ち均一相に於て、吸収熱 $-\Delta H$ の増加率が濃度に比例する事を示し、0°C の様な低温に於ては、 θ_a が非常に小さいため測定は殆んど α 相 \rightarrow β 相の相變化範囲に行はれるのであるが、 $-\Delta E$ の計算値が小さすぎるのは、吸収熱の温度係数を無視したことによるのであつて、 $v(T)$ が $(kTF_s)^{\frac{1}{2}}$ に比して温度の上昇と共に急に増加するとなしければならぬことを示すものである。

斯くの如き低温に於ては、Pd は理論に依つて説明されるより以上の水素を吸収する。先に最大吸収量は $r = 0.59$ としたが、此 r の値は電解の場合、特に電流を小とした時、より大となるが¹⁹⁾、Ubbelohde¹⁹⁾ の實驗に依れば、 $r = 0.74 \sim 0.81$ である。先に掲げた X 線解析の表から明かなる如く、水素に依つて、格子が膨張するのであるから、電子を受入れるべき d 帯の数も變化し、一方水素原子の解離恒数も變化が起つて斯くの如く限界濃度 r_c の増加を來すと考へるか、或は H 原子よりの電子が Pd の s 帯にも入ることに依つても説明される。即ち別の溶解形式が附加されるものとも考へられる。

(d) 吸収量壓力等溫線—履歴性の説明

(31)式は次の如く書き直せる。

$$\log P^{\frac{1}{2}} = \log \frac{\theta}{1-\theta} - \left(x_0 - \frac{1}{2} x_0 + \theta x \right) / kT + \log A \dots \dots \dots (48)$$

此 $\log A$ は温度と共に少しく變化するが、蒸氣壓方程式が適用される範囲では殆んど一定と見られ、 $\log_{10} A = 2.3009$ と置く事が出来る。従つて (48) 式は

$$\log_{10} P^{\frac{1}{2}} (\text{atm}) = \log_{10} \frac{\theta}{1-\theta} + 2.3009 - (445.6 + 986.7\theta) / T \dots \dots \dots (49)$$

臨界温度及蒸氣壓方程式が既知ならば、(49) 式に依つて等温線が描ける譯である。斯くして作成されたのが、第二及三圖に於ける連続曲線である。 θ の小さい時を除いて、理論値と實測値とは非常によく一致する。○印の Gillespie の測定値に於て、理論値よりのずれは、實驗温度の不正確さに依るのかもしれない。+印の Sieverts の實測値のずれは、履歴性に基づくもので、之に就て次に詳細に述べる。

第三圖に於て Sieverts の測定値を見ると氣相の壓を徐々に昇げて行くと、 $\theta = \theta_0$ 迄 θ は連続的に増加する。 θ_0 に成れば急に θ_1 と成るべき所、過飽和の α 相が出現し従つて θ_1 と成る迄は、實際に示す氣相の壓はずつと大きく出て来る。 β 相のみとなると其壓力上昇部は理論の要求する所と一致する。中間の部分は示さなかつたが大體濃度軸に平行に成る。又反對に純粹な β 相のみより、水素を脱離して行く時は、 θ_1 の時 θ_0 へ行くべき所、そうならず "undersaturated" β 相といふべき準安定状態になる。従つて θ_0 になる迄、其平衡壓は水素附加の場合に比して、遙に小さい。然るに Gillespie の實驗では、特別の Pd 黒の製造又測定に當つて平衡を得る爲めの特別の處理の爲か、全く可逆な一本の曲線を得てゐて、Sieverts の場合現はれるやうな履歴性はないのである。又抵抗と濃度との關係を調べると、壓力濃度曲線に現はれたと同様の履歴性が Sieverts によつて示されてゐる。電解による Coehn や Fischer の實驗の場合は、Sieverts の水素脱離曲線に相當するやうで、之から Sieverts は氣相より瓦斯を附加する過程は準安定であつて眞の平衡にあらざるものとし、脱離曲線は正規のものといふ風に解釋してゐる。此履歴部分を更に細かに見れば水素附加及脱離過程の夫々に於て、履歴部分中必ずしも壓力は一定でなく、少しく濃度によつて變化する所より、Ubbelohde¹⁰⁾ は系の熱力學的電位を表はすべき函数に、固體の歪及兩相の配列に關する獨立變數を附加すれば説明がつけられると言つてゐる。然るに Lacher の考へに依ると、履歴をなす時は、恐らく何れも平衡にあるのではないとして、次の假説を出してゐる。系の状態を規定する温度 T 、壓力 P 、濃度 θ の他に二つの固相を分ける表面積を表はす量 S を附加してやる。此時平衡に於ては表面積を含めた全自由エネルギーは、最小であるといふ如き表面積を考へることにより、結局の所系の自由度は變化なく、矢張り 1 である。履歴圖形は此 S なる量を考へることにより以下の如く定性的に説明し得られる。今純粹な α 相中に β 相が小さく分散されるとすれば、其 β 相の蒸氣壓は β 相のみの時より大となる。若し β 相の形が非常に小さくなつて行くと系は均一となり、従つて過飽和の α 相が出來ると考へられないことはない。之が Sieverts の場合に相當する。若し出來た β 相が互に其數を減じ形を大として、 α 相と β 相とを分ける表面積を最小とすれば、與へられた温度に對して蒸氣壓は唯一つといふ Gillespie の場合になる。逆に β 相から水素を脱離する場合も全く對照的に考へられる。新しい小さく分散された相から大きな塊りに成る速度が小であるといふ假定が許されるならば、普通の實驗に於ては、履歴性は避け難くして觀察されるであらうし、之は決して平衡を表はすものでない。上の統計理論が正しいならば、履歴状態は勿論平衡にあるものではない。

Gillespie¹¹⁾ は廣い範圍の等溫線の比較から、 θ_0 及 θ_1 が溫度によつて不變であつて、斯る値が四種あることより、四つの水素化物が存在することを主張してゐるが、他人の測定で表はれぬし、X 線其他の實驗より推しても承認し難いものである。

さて Sieverts 及 Zapf²⁰⁾ は 300~1000°C の溫度範圍で、壓力 1 氣壓迄の測定をなした。(49) 式に従つて溶解量を計算して、 $v(T)$ の吟味をして見る。

第七表は三列迄は壓力 1 氣壓に於ける Sieverts の實測値であつて、 S_{cc} は Pd 100 瓦中の

第 七 表

T°K	S_{cc}	θ	P (計算) (氣壓)
573	164	0.0265	0.67
673	126	0.0203	0.71
873	92.7	0.0150	0.82
1073	84.0	0.0136	1.18
1273	78.5	0.0127	1.26
1473	71.2	0.0115	1.3

H₂ の標準状態に換算した cc 數で、 $\theta=r/0.59$ である。

第四列は以上の數値を用ひて (49) 式から計算された平衡壓力である。即ち計算の壓力は 573°K に於て 30% 小、又 1473°K に於て 30% 大となつてゐる。之は (49) 式に於て 2.3009 として置いた項が、溫度上昇に伴ひ、壓力を一定にする爲に減少して行かねばならぬことを示すものであ

る。即 2.3009 の元の形 $\log \frac{(kTF_2')^{\frac{1}{2}}}{v(T)}$ に於て、 $v(T)$ が $(kTF_2')^{\frac{1}{2}}$ より溫度上昇に伴ひ急に増加しなければならぬ

のである。然るに先に (31) 式中の F' は $\frac{\{2\pi(2m)kT\}^{\frac{1}{2}}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 AkT}{h_0}$ であるから、

$$(kTF_2')^{\frac{1}{2}} = \text{const } T^{\frac{1}{2}},$$

従つて $v(T)$ は $T^{\frac{1}{2}}$ より急に増加しなければならぬ。若し溶解せる陽子が其平衡の位置の廻りに振動してゐるとすれば、其分配函數は $T^{\frac{3}{2}}$ と共に増加する。若し $v(T)$ が三次元振動體に對する分配函數で表はされるものとすれば、 $\log \frac{(kTF_2')^{\frac{1}{2}}}{v(T)}$ に適當な値を與へる様な振動數を算出する事が出来る。

平均溫度 530°K に於て、

$$\log_{10} \frac{(kTF_2')^{\frac{1}{2}}}{v(T)} = 2.3009 + \frac{1}{2} \log_{10} \{1 \text{ 氣壓 (ダイン)}\},$$

F_2' は $2m=3.32 \times 10^{-24}$, $A=4.63 \times 10^{-41}$ を與へて計算出来る。又 $v(T) = \left(1 - \exp\left\{-\frac{h\nu}{kT}\right\}\right)^{-3}$ と假定すれば、斯くして振動數は $8.75 \times 10^{12}/\text{sec}$ となる。

(e) 水素と重水素との溶解度の比較^{19) 21)}

最後に水素と重水素の溶解度の差異を定性的に比較して見やう。溶解量は高温で θ が小なる時、壓力の平方根に比例するとすれば、(31) 式は斯る状態に於ては次式に變形し得られる。

$$\log P_H^{\frac{1}{2}} = \log \theta - \left(\chi_0 - \frac{1}{2}\chi_d\right)/kT + \log \frac{(kTF_2')^{\frac{1}{2}}}{v(T)} \dots\dots\dots (50)$$

實測値は、

$$\left. \begin{aligned} \log P_H^{\frac{1}{2}} &= \log \theta_H - 1150/RT + \log 129 \\ \log P_D^{\frac{1}{2}} &= \log \theta_D - 410/RT + \log 104 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (51)$$

(51) 式より同位元素の溶解度の差は、1) 吸收熱及 2) 溫度に無關係な項に依ることが明かである。然るに、

$$-\Delta H = \left(\chi_0 - \frac{1}{2}\chi_d\right) + RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{(kTF_2')^{\frac{1}{2}}}{v(T)} \quad (52)$$

従つて,

$$(-\Delta H_H) - (-\Delta H_D) = (\chi_0^H - \chi_0^D) - \frac{1}{2}(\chi_d^H - \chi_d^D) - RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{v(T)_H}{v(T)_D} \quad (53)$$

溶解状態にある二つの同位元素の零點エネルギーの差を求めると、前に $\nu_H = 8.75 \times 10^{12}/\text{sec}$ と分つてゐるから、 $\nu_D = \nu_H \sqrt{\frac{m_H}{m_D}}$ より

$$(\chi_0^H - \chi_0^D) = -470 \text{ cal}$$

又之より $-RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{v(T)_H}{v(T)_D} = 260 \text{ cal}$, 解離熱の差は 900 cal であるから

$$\therefore (-\Delta H_H) - (-\Delta H_D) = -470 + 260 + 900 = 690 \text{ cal}$$

實驗値は $(-\Delta H_H) - (-\Delta H_D) = 740 \text{ cal}$.

又一方温度に無關係な因子の比は、實測の方は,

$$\frac{(F_2')_H^{\frac{1}{2}} v(T)_D}{(F_2')_D^{\frac{1}{2}} v(T)_H} = \frac{129}{104} = 1.24$$

計算の方は、 1200°K で $v(T) = \left(1 - \exp\left\{-\frac{h\nu}{kT}\right\}\right)^{-3}$ としてやると、1.3と成る。以上の如く理論と實測とは餘りよい一致とは言へぬ。 ν の値にはもう少し小さい値を與へた方がよい。結局水素と重水素との溶解度の差は、兩者の質量の差に歸せられる。

文 献

- | | |
|--|---|
| 1) 外山修, 本誌 12, 91 及 130 (昭和13年). | Coehn, A. u. Jürgens, H., <i>ibid.</i> , 71, 179 (1931); Coehn, A. u. Sperling K., <i>ibid.</i> , 83, 291 (1933). |
| 2) Fowler, R. H. & Smithells C. J., <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 160, 37 (1937). | 14) 堀内壽郎及廣田綱藏: <i>Proc. Imp. Acad. Tokyo</i> , 15, 10 (1939); 應用物理, 8, 20 (昭和14年). |
| 3) Lacher, J. R., <i>ibid.</i> , 161, 525 (1937). | 15) Mott, N. F. & Jones, H., "The Properties of Metals & Alloys." Oxford (1936). |
| 4) Borelius, <i>Ann. Phys.</i> , 83, 121 (1927). | 16) Svensson, B., <i>Ann. Phys.</i> , 18, 299 (1933). |
| 5) Hägg, G., <i>Z. phys. Chem. [B]</i> , 11, 433 (1931). | 17) Sieverts, A. u. Danz, W., <i>Z. phys. Chem. [B]</i> , 38, 61 (1937). |
| 6) Fowler, R. H., <i>Statistical Mechanics</i> , 2nd Ed. (1936). | 18) Gillespie, L. J. & Ambrose, H., <i>J. Phys. Chem.</i> , 35, 3105 (1931). |
| 7) Sieverts, A. u. Brüning, H., <i>Z. phys. Chem. [A]</i> , 163, 409 (1933). | 19) Ulbelohde, A. R., <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 159, 295 (1937). |
| 8) Lambert, B. & Gates, S., <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 108, 456 (1925). | 20) Sieverts, A. u. Zapf, G., <i>Z. phys. Chem. [A]</i> , 174, 359 (1935). |
| 9) Gillespie, L. J. & Perry J. H., <i>J. Phys. Chem.</i> , 35, 3367 (1931). | 21) Sieverts, A. u. Danz, W., <i>Z. phys. Chem. [B]</i> , 38, 46 (1937); Sieverts, A. u. Zapf, G., <i>ibid. [A]</i> , 174, 359 (1935); Sieverts, A. u. Danz, W., <i>ibid. [B]</i> , 34, 158 (1936). |
| 10) Gillespie, L. J. & Hall, F. P., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 48, 1207 (1926). | |
| 11) Gillespie, L. J. & Galstaum, L. S., <i>ibid.</i> , 58, 2565 (1936). | |
| 12) Krüger, F. u. Gehm, G., <i>Ann. Phys.</i> , 16, 174 (1933). | |
| 13) Coehn, A. u. Specht, W., <i>Z. Phys.</i> , 62, 1 (1930): | |